

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-086022

(43)Date of publication of application : 20.03.2003

(51)Int.Cl. H01B 1/06
C01B 31/02
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 2002- (71)Applicant : SONY CORP
123925

(22)Date of filing : 25.04.2002 (72)Inventor : HIKUMA KOICHIRO
FUKUSHIMA KAZUAKI

(30)Priority

Priority number : 2001200029 Priority date : 29.06.2001 Priority country : JP

(54) PROTON CONDUCTIVE BODY AND ELECTROCHEMICAL DEVICE
USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductive body usable in a dry atmosphere or a high temperature area without water supply.

SOLUTION: A carbon cluster including a functional group capable of discharging proton and a proton conductive body containing material including a part to be a proton receiving part or a proton conductive body containing material including a

function group capable of discharging proton and carbon cluster including a part to be a proton receiving part are released. Carbon cluster having various acid function groups introduced in especially a carbon cluster having a special molecule structure such as fullerene or carbon nano tube shows proton conductivity even under a dry condition and proton conductive rate is greatly improved by adding material promoting proton dissociation.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A proton conductor comprising:

A carbon cluster which has a functional group which can emit a proton.

A substance which has a part which can serve as a proton receiving part.

[Claim 2] The proton conductor according to claim 1 wherein the above-mentioned carbon cluster is fullerene.

[Claim 3] A functional group which can emit the above-mentioned proton -

$\text{PO}[\text{SO}_3\text{H and -}](\text{OH})_2$ - The proton conductor according to claim 1 having at least one sort chosen from SO_2NHSO_2 -, SO_2NH_2 and $-\text{COOH}$ as a proton release part.

[Claim 4] A functional group which can emit the above-mentioned proton is -A-

$\text{PO}[\text{A-SO}_3\text{H and -}](\text{OH})_2$ and $-\text{A-SO}_2\text{NHSO}_2\text{-R}^0$ (R^0). - CF_3 or $-\text{CH}_3\text{-A-SO}_2\text{NH}_2$ and $-\text{A-COOH}$ [however A are O-R-O or O-R-O and R is an alkylated site expressed with C_xH_y ($1 \leq x \leq 20$, $2 \leq y \leq 40$). The proton conductor according to claim 3 being at least one sort chosen from].

[Claim 5] A functional group which can emit the above-mentioned proton is -A'-

$\text{PO}[\text{SO}_3\text{H and -A'-}](\text{OH})_2$ and $-\text{A'-SO}_2\text{NHSO}_2\text{-R}^0$ (R^0). - CF_3 or $-\text{CH}_3\text{-A'-SO}_2\text{NH}_2$ and $-\text{A'-COOH}$ [however A' are $\text{R}'\text{O-R}'$ and $\text{R}'\text{-OR}'\text{-O-R}''$ and a fluorination alkylated site that is either of the $\text{O-R}'\text{-O}$ and is expressed with $\text{C}_x\text{F}_y\text{H}_z$

($1 \leq x \leq 20$, $1 \leq y \leq 40$, $0 \leq z \leq 39$) R' and R'' . The proton conductor according to

claim 3 being at least one sort chosen from].

[Claim 6]The proton conductor according to claim 1wherein a part which can serve as the above-mentioned proton receiving part contains at least one sort of NSOand P as a composing element.

[Claim 7]A part which can serve as the above-mentioned proton receiving part - O-R-CO-RR-CO-O--The proton conductor according to claim 6 being one sort chosen from O-CO-O--OH-S--NH--NR-and -SiO- (howeverR expresses a hydrocarbon chain also in any.).

[Claim 8]The proton conductor according to claim 1wherein a substance which has a part which can serve as the above-mentioned proton receiving part is water.

[Claim 9]The proton conductor according to claim 1wherein substances which have a part which can serve as the above-mentioned proton receiving part are polymers which make polyethylene oxide a subject.

[Claim 10]The proton conductor according to claim 1wherein a substance which has a part which can serve as the above-mentioned proton receiving part is alcohol or its amount object of polymers more than univalent.

[Claim 11]So that ratio N_2/N_1 of several N_2 of a part which can serve as several N_1 of a functional group which can emit the above-mentioned protonand the above-mentioned proton receiving part may be set to 0.5-3. The proton conductor according to claim 1wherein a substance which has a part which can serve as the above-mentioned carbon cluster and the above-mentioned proton receiving part is mixed.

[Claim 12]A proton conductor comprising:

A substance which has a functional group which can emit a proton.

A carbon cluster which has a part which can serve as a proton receiving part.

[Claim 13]The proton conductor according to claim 12wherein the above-mentioned carbon cluster is fullerene.

[Claim 14]A functional group which can emit the above-mentioned proton -

PO[SO₃H and -] (OH)₂- The proton conductor according to claim 12 having at least one sort chosen from SO₂NHSO₂--SO₂NH₂and -COOH as a proton release part.

[Claim 15]A functional group which can emit the above-mentioned proton is -A-PO[A-SO₃H and -] (OH)₂ and -A-SO₂NHSO₂-R⁰ (R⁰). - CF₃ or -CH₃-A-SO₂NH₂and -A-COOH[however A are ORO-RR-Oor O-R-Oand R is an alkylated site expressed with C_xH_y (1<=x<=202<=y<=40). The proton conductor according to claim 14 being at least one sort chosen from].

[Claim 16]A functional group which can emit the above-mentioned proton is -A'-PO[SO₃H and -A'-] (OH)₂ and -A'-SO₂NHSO₂-R⁰ (R⁰). - CF₃ or -CH₃-A'-SO₂NH₂-A'-COOH[however A' are R'O-R'and R'-OR'-O-R''and a fluoridation alkylated site that is either of the O-R'-O and is expressed with C_xF_yH_z (1<=x<=201<=y<=400<=z<=39) R' and R''. The proton conductor according to claim 14 being at least one sort chosen from].

[Claim 17]The proton conductor according to claim 12wherein a part which can serve as the above-mentioned proton receiving part contains at least one sort of NSOand P as a composing element.

[Claim 18]A part which can serve as the above-mentioned proton receiving part -O-R-CO-RR-CO-O--The proton conductor according to claim 17 being one sort chosen from O-CO-O--OH-S--NH--NR-and -SiO- (howeverR expresses a hydrocarbon chain also in any.).

[Claim 19]So that ratio N₂/N₁ of several N₂ of a part which can serve as several N₁ of a functional group which can emit the above-mentioned protonand the above-mentioned proton receiving part may be set to 0.5-3. The proton conductor according to claim 12wherein a substance which has a functional group which can emit the above-mentioned protonand the above-mentioned carbon cluster are mixed.

[Claim 20]The proton conductor according to claim 12wherein a substance which has a functional group which can emit the above-mentioned proton is a carbon cluster which has a functional group which can emit a proton.

[Claim 21]An electrochemical device comprising:

The 1st pole and the 2nd pole.

A carbon cluster which has a functional group which can be equipped with a proton conductor pinched by inter-electrode [these]and to which the above-mentioned proton conductor can emit a proton.

A substance which can serve as a proton receiving part.

[Claim 22]The electrochemical device according to claim 21 being a fuel cell.

[Claim 23]An electrochemical device comprising:

The 1st pole and the 2nd pole.

A substance which has a functional group which can be equipped with a proton conductor pinched by inter-electrode [these]and to which the above-mentioned proton conductor can emit a proton.

A carbon cluster which has a part which can serve as a proton receiving part.

[Claim 24]The electrochemical device according to claim 23 being a fuel cell.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the new proton conductor which used the carbon cluster.

It is related with the electrochemical device using this proton conductorfor examplea fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art]A fuel cell attracts attention as a next-generation eco-friendly electrical energy generator from the reasons of the efficient naturea clean

thing etc. and development is furthered briskly in every direction.

[0003] In the above-mentioned fuel cell the kind of proton conductor used can divide the fuel cell itself roughly. This is for service temperature and a service condition to depend in the character of a proton conductor strongly. Thus since the characteristic of the proton conductor to be used influences battery capacity greatly it becomes a big key when the improved efficiency of a proton conductor improves the performance of a fuel cell.

[0004] Generally in the temperature requirement below ordinary temperature -100 °C the proton conductivity poly membrane which consists of a solid polymer film is used. The Du Pont make trade name Nafion (Nafion) the trade name Goafilm of GoA etc. which are perfluoro sulfonic acid type resin are an example of representation and specifically the improvement is also advanced. Or in a society a paper etc. the report of the polymers conduction film of a hydrocarbon system is also made in recent years in addition to these perfluoro sulfonic acid type resin.

[0005] In the above-mentioned proton conductivity poly membrane the proton emitted from a sulfonic group becomes movable easily by incorporating moisture into a film. Although the optimal water content changes with membranous kinds at this time it is before and after 20% of poly membranes in general in many cases. When it calculates from about 1 mol per 1000g of sulfonic groups being contained in these poly membranes about 200 g of water i.e. about 10-mol water molecule will be contained to 1 mol of sulfonic acid. Thus what is called a vehicle transmission machine style has realized the high rate of proton conduction using the water molecule contained in large quantities. After the proton which dissociated carries out the hydrogen bond of the vehicle transmission machine style to a water molecule it is a transmission machine style to which a water molecule also moves **.

In order to use a water molecule like a vehicle it is called so.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way in the proton conductivity

poly membrane which performs proton conduction by the above vehicle transmission machine style the moisture content in a film will be greatly influenced with the dryness and temperature of atmosphere which are exposed. For example in a drying atmosphere the moisture content in a poly membrane will decrease therefore membranous proton conductivity will decrease rapidly. Similarly also by a rise in heat the moisture content in a film decreases with the rise of steam pressure and unless a moisture content is supplied by humidification it is in the tendency for proton conductivity to decrease. Thus in the proton conductivity poly membrane which performs a proton shift using the above-mentioned vehicle transmission machine style if a moisture content decreases since movement of a water molecule will become difficult and proton conductivity will fall greatly supply of a moisture content is needed but. This is adopting the difficult thing how to use a proton conductivity poly membrane and serves as hindrance of utilization.

[0007] This invention is proposed in view of this conventional actual condition and is a thing.

It is providing the new proton conductor which **s of the purpose is unnecessary and it can be used even in the inside of a drying atmosphere or a high temperature range and can moreover be substantially improved in the rate of proton conduction.

This invention is precise and an object of this invention is to provide the proton conductor excellent also in gas cutoff nature. Furthermore an object of this invention is to provide the electrochemical device which demonstrates the performance which was excellent without being affected by atmosphere.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose this invention persons came research to a long period of time in piles wholeheartedly. As a result a thing for which a carbon cluster with unique molecular structures such as a carbon cluster into which various acid functional groups were introduced especially fullerene and a carbon nanotube shows proton

conductivity also by dryness. It came to find out that a rate of proton conduction improves by leaps and bounds by adding a substance which furthermore promotes dissociation of a proton.

[0009] Namely a carbon cluster which has a functional group to which the proton conductor of this invention can emit a proton. It is characterized by including a substance which has a part which can serve as a proton receiving part and a carbon cluster which has a substance which has a functional group which can emit a proton and a part which can serve as a proton receiving part is included. An electrochemical device of this invention is provided with the 1st pole and the 2nd pole and a proton conductor pinched by inter-electrode [these] and the above-mentioned proton conductor it being characterized by including a substance which has a carbon cluster which has a functional group which can emit a proton and a part which can serve as a proton receiving part and Having the 1st pole and the 2nd pole and a proton conductor pinched by inter-electrode [these] the above-mentioned proton conductor contains a carbon cluster which has a substance which has a functional group which can emit a proton and a part which can serve as a proton receiving part.

[0010] As for a carbon cluster (carbon cluster which has proton dissociation ability) which has a functional group which can emit a proton dryness also demonstrates high conductivity in a large temperature region (for example about 160 °C -- the range of 40 °C) where a proton which a proton dissociated and moreover dissociated includes ordinary temperature. A substance which on the other hand has a part which can serve as a proton receiving part promotes dissociation of a proton. It is because it will stabilize in energy as a whole even if proton receiving parts (-O- etc.) have an unshared electron pair it is easy to make a hydrogen bond between protons there and a proton ionizes.

[0011] A substance which has a part which can serve as a proton receiving part in this invention With a water molecule which bears [in / only by promoting dissociation of a proton / a proton conductivity poly membrane] a vehicle transmission machine style it differs in a role even if a proton moves the above-

mentioned substance does not move in connection with it and it exists stably. Although it is always necessary to supply water of sufficient quantity in a proton conductivity poly membrane to advance the above-mentioned vehicle transmission machine style smoothly, only addition which is sufficient for promoting dissociation of a proton in a proton conductor of this invention may be sufficient and since the excessive moisture content is unnecessary, supply of moisture is unnecessary.

[0012] A carbon cluster which has a part which is also the same as when it constitutes from a substance which has a functional group which can emit a proton and a carbon cluster which has a part which can serve as a proton receiving part and can serve as a proton receiving part in this case will play promotion of dissociation of a proton and a role of proton conduction. If both are especially used as a derivative of a carbon cluster, these ingredients can be arranged structural more precisely, burnation of a proton conductor and supply of a smooth proton will be realized and it will lead to improvement in proton conductivity or improvement in gas cutoff nature.

[0013] Since an electrochemical device of this invention is making the above proton conductors pinch as a matrix between the 1st pole and the 2nd pole, unlike a fuel cell which uses an old proton conductivity poly membrane as a proton shift medium, humidifying devices are unnecessary and a miniaturization of a system and simplification are realized.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the proton conductor and electrochemical device which applied this invention are explained in full detail referring to drawings.

[0015] Fundamentally, the proton conductor of this invention uses as the main ingredients the carbon cluster into which the functional group (basis of proton dissociation nature) which can emit a proton (H^+) was introduced. In this proton conductor, a proton moves via the basis of proton dissociation nature and ion conductivity is revealed. Although arbitrary things can be used for the carbon

cluster used as a parent after introducing the basis of proton dissociation nature it is required for ion conductivity to be size from electron conductivity.

[0016] The above-mentioned carbon cluster is usually an aggregate in which hundreds of atoms (carbon) are formed by joining together or condensing from some and chemical nature is held film strength becomes enough and it is easy to form a layer at the same time proton conductivity improves with this condensation (set) object. It is not necessary to comprise only carbon 100% and there may also be mixture of other atoms regardless of the kind of combination between carbon-carbon at this time. The fullerene which some of these carbon clusters are various for example is represented by C_{60} , C_{70} , C_{82} etc. the thing of fullerene structure which has an open end in part at least tube shape carbonaceous (what is called a carbon nanotube) etc. can be mentioned. Since SP^2 combination of fullerene or a carbon nanotube includes the element of SP^3 combination in part there are many without electron conductivity and it is preferred as a parent of a proton conductor.

[0017] Various carbon clusters which have a sphere in which many carbon atoms gather a spheroid or the closed plane structure similar to these are shown in drawing 1. The above-mentioned fullerene belongs to this. Various carbon clusters in which a part of those ball structures suffered a loss are shown in drawing 2 to it. In this case many are seen as a by-product by the manufacturing process of the fullerene the point of having an open end is characteristic in structure and according [such a structure] to arc discharge. Drawing 3 shows a tube shape carbon cluster. There are that for which a diameter of several nanometers or less is typically called a 1-2-nm carbon nanotube (CNT) and a thing for which a diameter is called the carbon nano fiber (CNF) whose diameter amounts also to 1 micrometer in not less than several nanometers and a huge thing in a tube shape carbon cluster. Two kinds the single wall carbon nanotube (SWCNT) (refer to drawing 3 a) which consists of a tube of a monolayer and the multiwall carbon nanotube (MWCNT) (refer to drawing 3 b) with which two or more layers have lapped in concentric circle are known by especially CNT. If the

carbon atom of most carbon clusters has joined together SP³ it will become various clusters with the structure of a diamond as shown in drawing 4. Drawing 5 shows various cases where clusters join together and can also apply such a structure to the above-mentioned parent.

[0018] As a functional group (basis of proton dissociation nature) which can emit the proton (H⁺) introduced into the above-mentioned carbon cluster- SO₃H-PO(OH)₂ and -SO₂NHSO₂-- The functional group which has at least one sort chosen from SO₂NH₂ and -COOH as a proton release part. For example- A-PO[A-SO₃H and -] (OH)₂ and -A-SO₂NHSO₂-R⁰ (R⁰) - CF₃ or -CH₃-A-SO₂NH₂ and -A-COOH [however A are ORO-RR-O or O-R-O and R is an alkylated site expressed with C_xH_y (1 ≤ x ≤ 20, 2 ≤ y ≤ 40)]. The functional group expressed with] can be mentioned. Or -A'-PO[SO₃H and -A'-] (OH)₂ and -A'-SO₂NHSO₂-R⁰ (R⁰) - CF₃ or -CH₃-A'-SO₂NH₂-A'-COOH [however A' are R'O-R' and R'-OR'-O-R" and a fluorination alkylated site that is either of the O-R'-O and is expressed with C_xF_yH_z (1 ≤ x ≤ 20, 1 ≤ y ≤ 40, 0 ≤ z ≤ 39) R' and R". It may be a functional group expressed with].

[0019] An electron withdrawing group for example a nitro group, a carbonyl group, a carboxyl group, a nitrile group, an alkyl halide group, halogen atoms (fluorine, chlorine, etc.) etc. may be introduced into a carbon cluster with the functional group which can emit the above-mentioned proton. Specifically, they are -NO₂-CN-F-Cl-COOR-CHO-COR-CF₃-SO₃CF₃ etc. (R expresses an alkyl group here). Thus, if the electron withdrawing group coexists, a proton will dissociate easily from the functional group which can emit the above-mentioned proton for the electronic suction effect and it will become easy to move via these functional groups.

[0020] Although the number of the above-mentioned functional groups introduced into a carbon cluster may be arbitrary within the limits of the carbon number which constitutes a carbon cluster, it is good to consider it as five or more pieces desirably. As for the number of the above-mentioned functional groups, in order to leave the pi electron nature of fullerene and to take out effective electronic

suction nature in the case of fullerene for example it is preferred that it is below half of the carbon number which constitutes fullerene.

[0021] In order to introduce into a carbon cluster the functional group in which the above-mentioned proton release is possible For example what is necessary is to compound a carbon cluster to carry out acid treatment of this carbon cluster continuously by the arc discharge of a carbon system electrode first to process hydrolysis etc. further or just to perform sulfonation or phosphorylation suitably. By this the carbon cluster derivative (carbon cluster which has a functional group which can emit a proton) which is an objective product can be obtained easily.

[0022] For example when many fullerene derivatives which introduced the functional group mentioned above to the fullerene which is a carbon cluster are made to condense The proton conductivity which it shows as an aggregate of bulk or a fullerene derivative In order to concern with movement directly the proton originating in a lot of functional groups (for example OSO_3H set) contained in intramolecular from the first It is not necessary to incorporate hydrogen and the proton which make a steam molecule etc. the origin from atmosphere and there are not supply of the moisture from the outside and restrictions of as opposed to [it is not necessary to especially absorb moisture etc. from the open air and] atmosphere. Since quite many functional groups can be introduced into one fullerene molecule the number density per unit volume of a conductor of the proton which participates in conduction increases dramatically. This is the reason the proton conductor of this invention reveals effectual conductivity.

[0023] Especially the fullerene used as the parent of these derivative molecules has electrophilic character and is considered that this has contributed to promotion of ionization of the hydrogen ion in a functional group greatly. Although conduction of a proton is considered [the thing through the introduced basis] to have contributed greatly when it is a fullerene derivative the conduction which went via the outline may also be included by the electrophilic character of a fullerene molecule. It is another reason this shows the proton conductivity excellent in the proton conductor of this invention.

[0024] A pollutant which weight is light this proton conductor does not deteriorate easily either and is comparatively pure since the most comprises a carbon atom of fullerene and has an adverse effect on the proton conduction characteristic is not contained either. The manufacturing cost of fullerene is also falling rapidly. environmental [like resources] economical and which material of the others [fullerene] in view of the viewpoint of other versatility further -- furthermore it is a carbon system material near an ideal.

[0025] As mentioned above the carbon cluster which has a functional group which can emit a proton Also in itself a proton dissociates with the structural characterization that the spatial density of the functional group of acid is high the electronic character of the carbon cluster (for example fullerene) which is a parent etc. and since the structure which is easy to carry out hopping of between each site is realizable conduction of a proton is realized even if it is dryness. However just this of the rate of proton conduction is insufficient and the improvement is desired. Then by adding to this the substance for which it has an ingredient with the new specified quantity and a part which can specifically serve as a proton receiving part as the 2nd ingredient as a result of this invention persons' repeating various thinking errors Dissociation of the proton was promoted the conduction proton density in the above-mentioned material increased by leaps and bounds and it found out that the rate of proton conduction rose substantially.

[0026] As a substance which has a part which can serve as this proton receiving part The compound which contains an atom like N O S and P as a composing element of the above-mentioned part is suitable - The compound which includes parts such as O-R-CO-RR-CO-O--O-CO-O--OH-S--NH--NR- and -Si- (however R expresses a hydrocarbon chain also in any.) as a proton receiving part is preferred. The substance which has a part which can serve as this proton receiving part should just have even the function which promotes dissociation of a proton and a vehicle function is unnecessary. Therefore they may be to some extent big molecule polymer etc.

[0027]As a concrete substance waterpolyethylene oxidepolypropylene oxidepolybutyleneoxidepolyphenylene oxidesiloxanesand crown ether can be first mentioned as a substance containing -O-. - As a substance containing OHethylene glycolpropylene glycolpolyvinyl alcoholpolyallyl alcoholpolypropyl alcoholpolyphenolpoly styryl alcoholetc. can be mentioned. -As a substance containing S-dimethyl sulfoxidea polyethylene sulfidea polypropylene sulfidea polybutylene sulfidea PORIARU phenylene sulfideand cyclosulfides can be mentioned. - As a substance containing NH-N-methyl pyrrolidonedimethylformamidedimethylacetamidepolyethyleneiminepolypropylene iminepolybutylene imineand polybenzimidazoles can be mentioned. -As a substance containing O-CO-O-ethylene carbonatepropylene carbonatepolyethylene carbonatepolypropylene carbonatepolybutylene carbonateetc. can be mentioned. Of courseit cannot be overemphasized that it is not what is limited to these.

[0028]As a substance which has a part which can serve as the above-mentioned proton receiving partvarious advantages -- it can be used in a temperature range higher than water -- can be acquired by using what has steam pressure lower than water. Thereforewhat has the to some extent high boiling point as the above-mentioned substance is preferred. Hereif the boiling point demanded is decided by in the environment of what times a proton conductor is usedfor exampleis used at a room temperaturebeyond as for a room temperature (for exampleit is also possible to use it in a room temperature area using water.)if it is used at nearly 100 **it will be called more than it. If the boiling point is less than service temperaturethe above-mentioned substance cannot be held in a proton conductor. As for the above-mentioned boiling pointwhen stability is also taken into considerationit is preferred to set to a temperature higher enough than service temperaturefor exampleabout plus 50 **.

[0029]The suitable mixing amount of the substance which has a part which can serve as the above proton receiving parts is closely related to the number of the functional groups which can emit a proton. So that the ratio (N_2/N_1) of several N_2

of the part which can serve as a proton receiving part to several N_1 of the above-mentioned functional group may be actually set to 0.5-3. When the substance which has a part which can serve as the above-mentioned proton receiving part is mixed in the carbon cluster which has a functional group which can emit the above-mentioned proton, an effect is demonstrated notably. The number of the parts which can serve as a proton receiving part which originates that the above-mentioned ratio is less than 0.5 in the above-mentioned substance will call it less than half of the number of the above-mentioned functional groups. Dissociating of the proton from a functional group becomes insufficient and the proton conductivity of which material (carbon cluster which has a functional group which can emit a proton) originally has can fully be demonstrated. On the contrary, if the above-mentioned ratio exceeds 3, the density of the functional group to the whole material will decrease or, or the volume etc. which the substance which has a part which can serve as the above-mentioned proton receiving part occupies become large too much and there is a possibility that the adverse effect that the rate of proton conduction falls on the contrary or the interception nature of gas falls may begin to appear. It is most effective to mix the substance which has a part which can serve as the above-mentioned proton receiving part in the carbon cluster which has a functional group which can emit the above-mentioned proton so that the number of the parts which can serve as the number of the above-mentioned functional groups and a proton receiving part may turn into the same number.

[0030] Although the above is the fundamental composition of this invention, considering it as the combination of the substance which has conversely a functional group which can emit a proton and the carbon cluster which has a part which can serve as a proton receiving part can also be described above. It is effective to make both parent into a carbon cluster which is represented by fullerene especially. If it is considered as the combination of the carbon cluster (fullerene derivative) which has a functional group which can emit a proton and the carbon cluster (fullerene derivative) which has a part which can serve as a

proton receiving part By having molecular structure also with the 2nd same ingredient that is a source of proton dissociation having spherical shape and mixing this 2nd ingredient it becomes possible to arrange each ingredient structural more precisely and eburation and the smooth proton supply of a proton conductor are realized. As a result effects such as improvement in proton conductivity and improvement in gas cutoff nature can be acquired.

[0031] Pressing of the above-mentioned proton conductor can be carried out to desired shape for example a pellet and thin film as it is or it can perform shaping by filtration. Under the present circumstances the binder is unnecessary and also when [improve the conductivity of a proton and also] this attains the weight saving of a proton conductor it is effective. When a polymer material is especially used as the 2nd ingredient this also achieves the function as a binder and good membrane formation nature and a moldability are given. Of course it is also possible to add the 3rd ingredient as a binder. If the conductivity of a proton is not checked as much as possible but it has membrane formation nature as a polymer material usable as the 3rd ingredient limitation in particular is not carried out. Usually it does not have electron conductivity but what has good stability is used. Polyfluoroethylenepolyvinylidene fluoride etc. can be mentioned as an example.

[0032] The proton conductor of above-mentioned this invention can be used for various kinds of electrochemical devices. That is in the essential structure object which consists of the 1st pole the 2nd pole and a proton conductor pinched among these two poles the above-mentioned proton conductor can be used as the proton conductor. Specifically they are an electrochemical device the 1st pole and whose 2nd pole are gas electrodes the electrochemical device which used the active material nature electrode for the 1st pole or the 2nd pole etc.

[0033] Hereafter the example which applied the above-mentioned proton conductor to the fuel cell is explained. the mechanism of the proton conduction of a fuel cell comes to be shown in the mimetic diagram of drawing 6 -- the proton conduction part 1 -- the 1st -- very (for example hydrogen pole) -- 2 and the 2nd --

the proton (H^+) which was pinched very much (for example oxygen pole) among 3 and dissociated meets a drawing arrow direction -- the 1st -- very -- the 2nd from 2 sides -- it moves to 3 sides very much.

[0034] An example of a fuel cell which used the proton conductor of this invention is shown in drawing 7. This fuel cell has the negative electrode (the fuel electrode or the hydrogen pole) 2 and the anode (oxygen pole) 3 which counter ** which sticks or distributed the catalysts 2a and 3a respectively and the proton conduction part 1 is fastened among these two poles. The above-mentioned negative electrode 2 has the terminal 8 the anode 3 has the terminal 9 and electromotive force is taken out from these terminals 8 and 9. At the time of use by the negative-electrode 2 side hydrogen is supplied from the feed port 12 and it is discharged from the outlet 13 (this may not provide.). A proton is generated while the fuel (H_2) 14 passes through the channel 15 This proton moves to the anode 3 side with the proton generated in the proton conduction part 1 and reacts to the oxygen (air) 19 which is supplied to the channel 17 from the feed port 16 there and goes to the exhaust port 18 and thereby desired electromotive force is taken out.

[0035] Since the proton supplied from the negative-electrode 2 side moves to the anode 3 side a proton dissociating in the proton conduction part 1 the fuel cell of this composition has the feature that the conductivity of a proton is high. Therefore since it becomes unnecessary [humidifying devices which supply water] simplification of a system and a weight saving can be attained.

[0036]

[Example] Hereafter the concrete example of this invention is described based on an experimental result.

[0037] The powder 2g of example 1 C_{60} fullerene was invested into 30 ml of fuming sulfuric acid and it stirred for three days keeping at 60 ** in the atmosphere of nitrogen. The obtained reactant was dropped little by little in diethylether cooled within the ice bath. However diethylether in this case used what is not performing dehydrating treatment. The obtained sediment is classified by centrifugal

separation and after 2:1 mixed liquor of 3 times and diethylether and acetonitrile washed twice by diethylether further it was made to dry under decompression at 40 °C. Thus the place which performed FT-IR measurement of the obtained powder. Are shown in literature

(Chiang L.Y.; Wang L.Y.; Swirczewski J.W.; Soled S.; Cameron S.J. Org. Chem. 1994 59 9396). about [the IR spectrum of the fullerene derivative which contains a hydroxyl group and an OSO₃H basis selectively and] -- I did one and it has checked that this powder was quality of an object. The compounded fullerene derivative is C₆₀(OSO₃H)₆(OH)₆.

[0038] After drying the above-mentioned powder the water of the specified quantity was mixed as the 2nd ingredient and it mixed well with the mortar. 80 mg of powder which added this water was scaled and on the other hand the press to the direction was performed so that it might become a circular pellet type 15 mm in diameter. The press pressure at this time was about 5-t [N/cm²]. As a result this powder does not change excluding binder resin etc. at all but is excellent in the moldability and was able to be pelletized easily.

[0039] Conductivity was measured by the alternating-current-impedance method using the fabricated pellet. When measuring the both sides of each pellet were first inserted with the aluminum plate with an equal to a pellet diameter of 15 mm the volts alternating current (amplitude 0.1V) from 7 MHz to 0.01 Hz was impressed to this and the complex impedance in each frequency was measured. Measurement was performed at the room temperature under a drying atmosphere.

[0040] If the impedance of the fabricated pellet is measured it is flat into a high-frequency portion but a very beautiful single semicircular state circle can be seen. This shows that the conduction action of a certain charged particle exists in the inside of a pellet. A rapid rise of the imaginary part of impedance is observed in a low frequency region. This shows that blocking of a charged particle has arisen between gold electrodes as it approaches direct current voltage gradually. Naturally since the charged particle by the side of a gold electrode is an electron it

turns out that the charged particles inside a pellet are an electron and the not a hole but other charged particle i.e. ion.

From the composition of used FURARE Norian this charged particle is not considered other than a proton.

[0041] It can ask for the conductivity of this charged particle (proton) from the X-axis section of a circle seen at the above-mentioned high-frequency side.

Drawing 8 shows the addition of water and the relation of conductivity which are the 2nd ingredient. When the addition of water is 15 % of the weight so that clearly from this drawing 8 conductivity reaches the maximum mostly and is seldom changing after that. On the other hand rather than 20 % of the weight with many additions material became soft and formation of the good pellet became difficult. Also when this produces a film it becomes a problem and it is considered that a problem arises also in the interception nature of gas. Therefore it can be said that it is preferred that the ratio (N_2/N_1) of several N_2 of the part which can serve as a proton receiving part to 20 or less % of the weight [i.e. several N_1 of a functional group sets it as or less 3] as for the addition of water.

[0042] The low-molecular-weight polyethylene oxide (PEO) of the example dyad quantity 600 [about] is a viscous high fluid.

This and $C_{60}\{(CH_2)_4SO_3H\}_6$ used as a proton supply source were mixed so that the ratio of the number of the ether bonds (-O-) included in PEO to the number of SO_3H in $C_{60}\{(CH_2)_4SO_3H\}_6$ might be set to 1:1.

The mixture has a mud-like gestalt molded this into the sheet shape and measured the conductivity.

[0043] Under the present circumstances in order to make the minute amount moisture contained from the first emit when it held at 100 °C and the conductivity in that temperature was measured it became the conductivity of $1.2 \times 10^{-3} S/cm$.

Not water but the -O-site of PEO serves as an ionization host of a proton and this is considered that the proton conducted by making them into a hopping site. It is conductivity very high as a system which does not use water and it seems that it originates also in that this has the content of PEO dramatically as low as 1:1 at

the above-mentioned ratio and there is much content of the material which is a proton source of release. Therefore PEO which is the 2nd ingredient works effectively also with very low content and is considered to have brought about high proton conductivity.

[0044] The number of -OH(s) contained in PVA in the solution of the about 10000 example 3 molecular weight PVA and the solution of $C_{60}\{(CH_2)_4SO_3H\}_6$ used as a proton supply source is mixed so that the ratio of the number of SO_3H in $C_{60}\{(CH_2)_4SO_3H\}_6$ might be set to 1:1 and it was produced by the cast method. When this was held at 100 °C and the conductivity in the temperature was measured it became the conductivity of $4.3 \times 10^{-3} S/cm$. Not water but -OH site of PVA serves as an ionization host of a proton and this is considered that the proton conducted by making them into a hopping site. It is conductivity very high as a system which does not use water and it seems that it originates also in that this has the content of PVA dramatically as low as 1:1 at the above-mentioned ratio and there is much content of the material which is a proton source of release. Therefore PVA which is the 2nd ingredient works effectively also with very low content and is considered to have brought about high proton conductivity.

[0045]

[Effect of the Invention] According to this invention supply of a moisture content is unnecessary it can be used even in the inside of a drying atmosphere or a high temperature range and it is possible to provide the proton conductor which was moreover excellent in the rate of proton conduction so that clearly also from the above explanation. According to this invention it is precise and it is possible to provide the proton conductor excellent also in gas cutoff nature. According to this invention the electrochemical device which demonstrates the performance which was excellent without being affected by atmosphere for example a fuel cell can be provided.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a mimetic diagram showing various examples of the carbon cluster used as a parent.

[Drawing 2] It is a mimetic diagram showing other examples (partial fullerene structure) of a carbon cluster.

[Drawing 3] It is a mimetic diagram showing the example of further others of a carbon cluster (tube shape carbonaceous).

[Drawing 4] It is a mimetic diagram showing the example of further others of a carbon cluster (diamond structure).

[Drawing 5] It is a mimetic diagram showing the example of further others of a carbon cluster (what clusters have combined).

[Drawing 6] It is a mimetic diagram showing the situation of the proton conduction in a proton conductor.

[Drawing 7] It is an outline lineblock diagram of a fuel cell.

[Drawing 8] It is a characteristic figure showing the relation between a moisture addition and conductivity.

[Description of Notations]

1 A proton conduction part and 2 The 1st pole (negative electrode) and 3 The 2nd pole (anode) 2a 3a catalyst

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-86022

(P2003-86022A)

(43) 公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 G 1 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 5 G 3 0 1
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-123925(P2002-123925)

(22) 出願日 平成14年4月25日 (2002.4.25)

(31) 優先権主張番号 特願2001-200029(P2001-200029)

(32) 優先日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 日隈 弘一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 福島 和明

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100110434

弁理士 佐藤 勝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導体及びこれを用いた電気化学デバイス

(57) 【要約】

【課題】 水分の補給を不要とし、乾燥雰囲気中や高い温度領域でも使用可能とする。

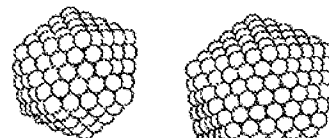
【解決手段】 プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタと、プロトン受容部となり得る部位を有する物質を含むプロトン伝導体が開示される。あるいは、プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタを含むプロトン伝導体である。各種酸官能基が導入された炭素クラスタ、特にフラーレンやカーボンナノチューブなどの特異な分子構造を持つ炭素クラスタは、乾燥状態でもプロトン伝導性を示し、これにプロトンの解離を促進する物質を加えることにより飛躍的にプロトン伝導率が向上する。

カーボンクラスタ (エッジ炭素数2)



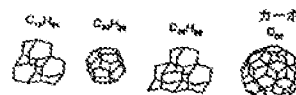
カーボンクラスタ (エッジ炭素数3)

カーボンクラスタ (エッジ炭素数4)



カーボンクラスタ (エッジ炭素数5)

カーボンクラスタ (エッジ炭素数6)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタと、プロトン受容部となり得る部位を有する物質を含むことを特徴とするプロトン伝導体。

【請求項2】 上記炭素クラスタは、フラーレンであることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項3】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-SO_3H$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-COOH$ から選ばれる少なくとも1種をプロトン放出部位として有することを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項4】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-A-SO_3H$ 、 $-A-PO(OH)_2$ 、 $-A-SO_2NH_2$ 、 $-A-SO_2NH_2-R^0$ (R^0 は、 $-CF_3$ 又は $-CH_3$)、 $-A-SO_2NH_2$ 、 $-A-COOH$ [ただし、 A は O 、 R 、 $O-R$ 、 $R-O$ 、 $O-R-O$ のいずれかであり、 R は C_xH_y ($1 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y \leq 40$) で表されるアルキル部位である。] から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のプロトン伝導体。

【請求項5】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-A'-SO_3H$ 、 $-A'-PO(OH)_2$ 、 $-A'-SO_2NH_2$ 、 $-A'-SO_2NH_2-R^0$ (R^0 は、 $-CF_3$ 又は $-CH_3$)、 $-A'-SO_2NH_2$ 、 $-A'-COOH$ [ただし、 A' は R' 、 $O-R'$ 、 $R'-O$ 、 $R'-O-R''$ 、 $O-R'-O$ のいずれかであり、 R' 、 R'' は $C_xF_yH_z$ ($1 \leq x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 40$ 、 $0 \leq z \leq 39$) で表されるフッ化アルキル部位である。] から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のプロトン伝導体。

【請求項6】 上記プロトン受容部となり得る部位は、 N 、 S 、 O 、 P の少なくとも1種を構成元素として含むことを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項7】 上記プロトン受容部となり得る部位は、 $-O-$ 、 $R-CO-R$ 、 $R-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OH$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ 、 $-SiO-$ (ただし、いずれにおいても R は炭化水素鎖を表す。) から選ばれる1種であることを特徴とする請求項6記載のプロトン伝導体。

【請求項8】 上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質は、水であることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項9】 上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質は、ポリエチレンオキドを主体とする高分子であることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項10】 上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質は、1価以上のアルコール、若しくはその高分子量体であることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項11】 上記プロトンを放出可能な官能基の数

N_1 と上記プロトン受容部となり得る部位の数 N_2 の比率 N_2/N_1 が0.5～3となるように上記炭素クラスタと上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質とが混合されていることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項12】 プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタを含むことを特徴とするプロトン伝導体。

【請求項13】 上記炭素クラスタは、フラーレンであることを特徴とする請求項12記載のプロトン伝導体。

【請求項14】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-SO_3H$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-COOH$ から選ばれる少なくとも1種をプロトン放出部位として有することを特徴とする請求項12記載のプロトン伝導体。

【請求項15】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-A-SO_3H$ 、 $-A-PO(OH)_2$ 、 $-A-SO_2NH_2$ 、 $-A-SO_2NH_2-R^0$ (R^0 は、 $-CF_3$ 又は $-CH_3$)、 $-A-SO_2NH_2$ 、 $-A-COOH$ [ただし、 A は O 、 R 、 $O-R$ 、 $R-O$ 、 $O-R-O$ のいずれかであり、 R は C_xH_y ($1 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y \leq 40$) で表されるアルキル部位である。] から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項14記載のプロトン伝導体。

【請求項16】 上記プロトンを放出可能な官能基は、 $-A'-SO_3H$ 、 $-A'-PO(OH)_2$ 、 $-A'-SO_2NH_2$ 、 $-A'-SO_2NH_2-R^0$ (R^0 は、 $-CF_3$ 又は $-CH_3$)、 $-A'-SO_2NH_2$ 、 $-A'-COOH$ [ただし、 A' は R' 、 $O-R'$ 、 $R'-O$ 、 $R'-O-R''$ 、 $O-R'-O$ のいずれかであり、 R' 、 R'' は $C_xF_yH_z$ ($1 \leq x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 40$ 、 $0 \leq z \leq 39$) で表されるフッ化アルキル部位である。] から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項14記載のプロトン伝導体。

【請求項17】 上記プロトン受容部となり得る部位は、 N 、 S 、 O 、 P の少なくとも1種を構成元素として含むことを特徴とする請求項12記載のプロトン伝導体。

【請求項18】 上記プロトン受容部となり得る部位は、 $-O-$ 、 $R-CO-R$ 、 $R-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OH$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ 、 $-SiO-$ (ただし、いずれにおいても R は炭化水素鎖を表す。) から選ばれる1種であることを特徴とする請求項17記載のプロトン伝導体。

【請求項19】 上記プロトンを放出可能な官能基の数 N_1 と上記プロトン受容部となり得る部位の数 N_2 の比率 N_2/N_1 が0.5～3となるように上記プロトンを放出可能な官能基を有する物質と上記炭素クラスタとが混合されていることを特徴とする請求項12記載のプロトン伝導体。

【請求項20】 上記プロトンを放出可能な官能基を有する物質が、プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタであることを特徴とする請求項12記載のプロトン伝導体。

【請求項21】 第1極及び第2極と、これら電極間に挟持されたプロトン伝導体とを備えてなり、上記プロトン伝導体は、プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタと、プロトン受容部となり得る物質を含むことを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項22】 燃料電池であることを特徴とする請求項21記載の電気化学デバイス。

【請求項23】 第1極及び第2極と、これら電極間に挟持されたプロトン伝導体とを備えてなり、上記プロトン伝導体は、プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタを含むことを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項24】 燃料電池であることを特徴とする請求項23記載の電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素クラスタを用いた新規なプロトン伝導体に関するものであり、さらには、かかるプロトン伝導体を用いた電気化学デバイス、例えば燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、その高効率性やクリーンであることなどの理由から、次世代の環境配慮型電気エネルギー発生装置として注目され、各方面で盛んに開発が進められている。

【0003】上記燃料電池においては、使われるプロトン伝導体の種類によって燃料電池自身を大別することができる。これは、使用温度や使用条件がプロトン伝導体の性質に強く依存するためである。このように、使用するプロトン伝導体の特性が電池性能に大きく影響することから、プロトン伝導体の性能向上が燃料電池の性能を向上する上で大きな鍵となる。

【0004】一般に、常温～100℃未満の温度範囲では、固体高分子フィルムからなるプロトン伝導性高分子膜が用いられている。具体的には、パーフルオロスルホン酸樹脂であるデュボン社製、商品名ナフィオン（Nafion）やゴア社の商品名ゴア膜などが代表例であり、その改良も進められている。あるいは、これらパーフルオロスルホン酸樹脂以外に、近年、学会や論文などにおいて、炭化水素系の高分子伝導膜に関する報告もなされている。

【0005】上記プロトン伝導性高分子膜においては、膜中に水分を取り込むことにより、スルホン酸基から放出されるプロトンが容易に移動可能となる。このとき、膜の種類によって最適な含水量は異なるが、概ね高分子膜の20%前後であることが多い。これらの高分子膜に

はスルホン酸基が1000g当たり約1mol含まれることから計算すると、1molのスルホン酸に対して約200gの水、すなわち約10molの水分子が含まれていることになる。このように大量に含まれる水分子を利用して、いわゆるビークル伝導機構によって高いプロトン伝導率を実現している。なお、ビークル伝導機構は、解離したプロトンが水分子に水素結合した後、水分子ともども移動する伝導機構であり、あたかも水分子を乗り物のように使うため、そう呼ばれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のようなビークル伝導機構によりプロトン伝導を行うプロトン伝導性高分子膜では、晒される雰囲気乾燥状態や温度によって膜中の水分量が大きく影響を受けることになる。例えば、乾燥雰囲気中では、高分子膜中の水分量が減少し、そのため膜のプロトン伝導率は急激に減少してしまう。同様に、温度上昇によっても膜中の水分量は蒸気圧の上昇とともに減少し、加湿によって水分量を補給しない限りプロトン伝導性が減少していく傾向にある。このように、上記ビークル伝導機構を利用してプロトン移動を行うプロトン伝導性高分子膜では、水分量が減少すると水分子の移動が困難になり、プロトン伝導性が大きく低下することから、水分量の補給が必要になるが、このことはプロトン伝導性高分子膜の使い方を難しいものとしており、実用化の妨げとなっている。

【0007】本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたものであり、水分の補給が不要で、乾燥雰囲気中や高い温度領域でも使用することができ、しかもプロトン伝導率を大幅に向上することが可能な新規なプロトン伝導体を提供することを目的とする。また、本発明は、緻密でガス遮断性にも優れたプロトン伝導体を提供することを目的とする。さらに本発明は、雰囲気に影響されことなく優れた性能を発揮する電気化学デバイスを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者らは長期に亘り鋭意研究を重ねてきた。その結果、各種酸官能基が導入された炭素クラスタ、特にフラーレンやカーボンナノチューブなどの特異な分子構造を持つ炭素クラスタが乾燥状態でもプロトン伝導性を示すこと、さらにはプロトンの解離を促進する物質を加えることにより飛躍的にプロトン伝導率が向上することを見出すに至った。

【0009】すなわち、本発明のプロトン伝導体は、プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタと、プロトン受容部となり得る部位を有する物質を含むことを特徴とするものであり、あるいは、プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタを含むことを特徴とするものである。また、本発明の電気化学デバイスは、第1極及び

第2極と、これら電極間に挟持されたプロトン伝導体とを備えてなり、上記プロトン伝導体は、プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタと、プロトン受容部となり得る部位を有する物質を含むことを特徴とするものであり、若しくは、第1極及び第2極と、これら電極間に挟持されたプロトン伝導体とを備えてなり、上記プロトン伝導体は、プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタを含むことを特徴とするものである。

【0010】プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタ（プロトン解離能を有する炭素クラスタ）は、乾燥状態でもプロトンが解離し、しかも解離したプロトンは、常温を含む広い温度域（例えば約160℃～400℃の範囲）で高伝導性を発揮する。一方、プロトン受容部となり得る部位を有する物質は、プロトンの解離を促進する。プロトン受容部（ $-O-$ など）が非共有電子対を持ち、そこでプロトンとの間に水素結合を作り易く、たとえプロトンが電離していても全体としてエネルギー的に安定化するからである。

【0011】本発明において、プロトン受容部となり得る部位を有する物質は、プロトンの解離を促進するのみで、プロトン伝導性高分子膜においてピークル伝導機構を担う水分子とは役割を異にしており、プロトンが移動しても上記物質がそれに伴って移動することはなく、安定に存在する。プロトン伝導性高分子膜では、上記ピークル伝導機構を円滑に進めるために十分な量の水を常に供給する必要があるが、本発明のプロトン伝導体では、プロトンの解離を促進するに足るだけの添加でよく、余分な水分量が必要ないことから、水分の補給は不要である。

【0012】プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタとから構成する場合にも同様であり、この場合には、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタがプロトンの解離促進、及びプロトン伝導の役割を担うことになる。特に、両者を炭素クラスタの誘導体とすれば、構造的により緻密にこれら成分を配置することができ、プロトン伝導体の緻密化、及び円滑なプロトンの供与が実現され、プロトン伝導性の向上やガス遮断性の向上に繋がる。

【0013】また、本発明の電気化学デバイスは、第1極と、第2極との間にマトリックスとして上記のようなプロトン伝導体を挟持させているので、これまでのプロトン伝導性高分子膜をプロトン移動媒体とする燃料電池と異なり、加湿装置等は不要であり、システムの小型化、簡易化が実現される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用したプロトン伝導体及び電気化学デバイスについて、図面を参照しながら詳述する。

【0015】本発明のプロトン伝導体は、基本的には、プロトン（ H^+ ）を放出可能な官能基（プロトン解離性の基）が導入された炭素クラスタを主成分とするものである。かかるプロトン伝導体においては、プロトン解離性の基を介してプロトンが移動し、イオン伝導性が発現される。母体となる炭素クラスタには、任意のものを使用することができるが、プロトン解離性の基を導入した後に、イオン伝導性が電子伝導性よりも大であることが必要である。

【0016】上記炭素クラスタとは、通常は、数個から数百個の原子（炭素）が結合又は凝集して形成されている集合体のことであり、この凝集（集合）体によってプロトン伝導性が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。このとき、炭素-炭素間結合の種類は問わず、また、100%炭素のみで構成されていなくともよく、他原子の混在もあり得る。かかる炭素クラスタには、種々のものがあり、例えばC60、C70、C82などに代表されるフラーレンや、フラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つもの、チューブ状炭素質（いわゆるカーボンナノチューブ）等を挙げることができる。フラーレンやカーボンナノチューブのSP2結合は、一部にSP3結合の要素を含んでいるため、電子伝導性をもたないものが多く、プロトン伝導体の母体として好ましい。

【0017】図1に、炭素原子が多数個集合してなる球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスタを示す。上記フラーレンは、これに属する。それに対して、それらの球構造の一部が欠損した種々の炭素クラスタを図2に示す。この場合は、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。図3は、チューブ状炭素クラスタを示すものである。チューブ状炭素クラスタには、直径が数nm以下、代表的には1~2nmのカーボンナノチューブ（CNT）と呼ばれるものと、直径が数nm以上、巨大なものでは直径が1μmにも達するカーボンナノファイバー（CNF）と呼ばれるものがある。また、特にCNTには、単層のチューブからなるシングルウォールカーボンナノチューブ（SWCNT）（図3a参照）と、2以上の層が同心円的に重なっているマルチウォールカーボンナノチューブ（MWCNT）（図3b参照）の2種類が知られている。また、炭素クラスタの大部分の炭素原子がSP3結合していると、図4に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。図5は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、上記母体に適用できる。

【0018】一方、上記炭素クラスタに導入されるプロトン（ H^+ ）を放出可能な官能基（プロトン解離性の基）としては、 $-SO_3H$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-SO$

$2\text{NH}_2\text{SO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ から選ばれる少なくとも1種をプロトン放出部位として有する官能基、例えば $-\text{A}-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{A}-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{A}-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{A}-\text{COOH}$ [ただし、 A は O 、 R 、 $\text{O}-\text{R}$ 、 $\text{R}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{R}-\text{O}$ のいずれかであり、 R は C_xH_y ($1 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y \leq 40$) で表されるアルキル部位である。] で表される官能基を挙げることができる。あるいは、 $-\text{A}'-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{A}'-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{A}'-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{A}'-\text{COOH}$ [ただし、 A' は R' 、 $\text{O}-\text{R}'$ 、 $\text{R}'-\text{O}$ 、 $\text{R}'-\text{O}-\text{R}''$ 、 $\text{O}-\text{R}'-\text{O}$ のいずれかであり、 R' 、 R'' は $\text{C}_x\text{F}_y\text{H}_z$ ($1 \leq x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 40$ 、 $0 \leq z \leq 39$) で表されるフッ化アルキル部位である。] で表される官能基であってもよい。

【0019】また、上記プロトンを放出可能な官能基とともに、電子吸引基、たとえば、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシ基、ニトリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素など）などを炭素クラスタに導入してもよい。具体的には、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{CF}_3$ などである（ここで R はアルキル基を表す）。このように電子吸引基が併存していると、その電子吸引効果のために、上記プロトンを放出可能な官能基からプロトンが解離し易くなり、これらの官能基を介して移動し易くなる。

【0020】炭素クラスタに導入する上記官能基の数は、炭素クラスタを構成する炭素数の範囲内で任意でよいが、望ましくは5個以上とするのがよい。なお、例えばフラーレンの場合、フラーレンのπ電子性を残し、有効な電子吸引性を出すためには、上記官能基の数は、フラーレンを構成する炭素数の半分以下であることが好ましい。

【0021】炭素クラスタに上記プロトン放出可能な官能基を導入するには、例えば、先ず炭素系電極のアーケ放電によって炭素クラスタを合成し、続いてこの炭素クラスタを酸処理するか（硫酸などを用いる）、さらに加水分解等の処理を行うか、またはスルホン化又はリン酸エステル化等を適宜行えばよい。これによって、目的生成物である炭素クラスタ誘導体（プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタ）を容易に得ることができる。

【0022】例えば、炭素クラスタであるフラーレンに上述した官能基を導入したフラーレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルクまたはフラーレン誘導体の集合体として示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の官能基（例えば OSO_3H 基）に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子など

を起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。一つのフラーレン分子中にはかなり多くの官能基を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなる。これが、本発明のプロトン伝導体が実効的な伝導率を発現する理由である。

【0023】また、これらの誘導体分子の母体となっているフラーレンは、特に求電子性の性質を持ち、このことが官能基における水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられる。プロトンの伝導は、導入された基を介したものが大きく寄与しているものと考えられるが、フラーレン誘導体の場合には、フラーレン分子の求電子性の性質により、外郭を経由した伝導も含まれる可能性がある。これが、本発明のプロトン伝導体が優れたプロトン伝導性を示すもう一つの理由である。

【0024】かかるプロトン伝導体は、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また比較的清浄で、プロトン伝導特性に悪影響を与えるような汚染物質も含まれていない。さらに、フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的、さらには他の種々の観点からみて、フラーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料である。

【0025】以上のように、プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタは、それ自体でも酸の官能基の空間的密度が高いといった構造的性質や、母体である炭素クラスタ（例えばフラーレン）の電子的性質などによりプロトンが解離し、各サイト間をホッピングし易い構造が実現できるため、乾燥状態であってもプロトンの伝導が実現される。ただし、プロトン伝導率はこれだけでは不十分であり、その改良が望まれる。そこで、本発明者らは、様々な思考錯誤を重ねた結果、これに所定量の新たな成分、具体的にはプロトン受容部となり得る部位を有する物質を第2の成分として加えることにより、プロトンの解離が促進され、上記材料中の伝導プロトン密度が飛躍的に増加し、プロトン伝導率が大幅に上昇することを見出した。

【0026】かかるプロトン受容部となり得る部位を有する物質としては、 N 、 O 、 S 、 P のような原子を上記部位の構成元素として含む化合物が適しており、 $-\text{O}-$ 、 $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$ 、 $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{Si}-$ （ただし、いずれにおいても R は炭化水素鎖を表す。）などの部位をプロトン受容部として含む化合物が好適である。このプロトン受容部となり得る部位を有する物質は、プロトンの解離を促進する機能さえ有していればよく、ピークル機能は必要ない。したがって、ある程度大きな分子や、ポリマーなどであってもよい。

【0027】具体的な物質としては、先ず、 $-O-$ を含む物質として、水、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、ポリフェニレンオキシド、シロキサン類、クラウンエーテル類などを挙げることができる。 $-OH$ を含む物質としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアリルアルコール、ポリプロピルアルコール、ポリフェノール、ポリスチリルアルコールなどを挙げることができる。 $-S-$ を含む物質としては、ジメチルスルフォキシド、ポリエチレンスルフィド、ポリプロピレンスルフィド、ポリブチレンスルフィド、ポリアルフェニレンスルフィド、シクロスルフィド類などを挙げることができる。 $-NH-$ を含む物質としては、 N -メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ポリエチレンジイミン、ポリプロピレンジイミン、ポリブチレンジイミン、ポリベンズイミダゾール類などを挙げることができる。 $-O-CO-O-$ を含む物質としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリブチレンカーボネートなどを挙げることができる。勿論、これらに限定されるものでないことは言うまでもない。

【0028】上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質として、水よりも蒸気圧の低いものを用いることにより、水よりも高い温度領域で使用できるなど、種々の利点を得ることができる。したがって、上記物質としては、ある程度高い沸点を持つものが好ましい。ここで、要求される沸点は、プロトン伝導体を何度の環境で使用するかによって決まり、例えば室温で使用するならば室温以上（例えば水を使って室温領域で使用することも可能である。）、 100°C 近辺で使用するならばそれ以上ということになる。沸点が使用温度を下回ると、プロトン伝導体中に上記物質を保持することができない。安定性をも考慮すると、上記沸点は使用温度より十分に高い温度、例えばプラス 50°C 程度に設定することが好ましい。

【0029】上記のようなプロトン受容部となり得る部位を有する物質の適切な混入量は、プロトンを放出可能な官能基の数と密接に関係している。実際には、上記官能基の数 N_1 に対するプロトン受容部となり得る部位の数 N_2 の比率(N_2/N_1)が $0.5 \sim 3$ となるように、上記プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタに上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質を混入したときに顕著に効果を発揮する。上記比率が 0.5 未満であると、上記物質に由来するプロトン受容部となり得る部位の数が上記官能基の数の半分未満ということになり、官能基からのプロトンの解離が不十分となり、材料（プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタ）が本来有するプロトン伝導性を十分に発揮できないことになる。逆に、上記比率が 3 を越えると、材

料全体に対する官能基の密度が減少したり、あるいは上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質の占有する体積などが大きくなり過ぎて、かえってプロトン伝導率が低下したり、またはガスの遮断性が低下するといった悪影響が出始める虞れがある。最も有効なのは、上記官能基の数とプロトン受容部となり得る部位の数が同数となるように、上記プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタに上記プロトン受容部となり得る部位を有する物質を混入することである。

【0030】以上が本発明の基本的な構成であるが、上記とは逆に、プロトンを放出可能な官能基を有する物質と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタとの組み合わせとすることも可能である。特に、両者の母体をフラーレンに代表されるような炭素クラスタとすることが効果的である。プロトンを放出可能な官能基を有する炭素クラスタ（フラーレン誘導体）と、プロトン受容部となり得る部位を有する炭素クラスタ（フラーレン誘導体）との組み合わせとすれば、プロトン解離源である第2の成分も同様の分子構造を有し、球形の形状を有することになり、かかる第2の成分を混入することによって、構造的により緻密に各成分を配置することが可能となり、プロトン伝導体の緻密化及びスムーズなプロトン供与が実現される。その結果、プロトン伝導性の向上やガス遮断性の向上といった効果を得ることができる。

【0031】上記プロトン伝導体は、そのまま所望の形状、例えばペレットや薄膜に加圧成形したり、濾過による成形を行うことができる。この際、バインダーは不必要であり、このことは、プロトンの伝導性を高める上でも、プロトン伝導体の軽量化を達成する上でも有効である。特に、第2の成分として高分子材料を用いた場合には、これがバインダーとしての機能も果たし、良好な成膜性、成形性が付与される。勿論、バインダーとして第3の成分を加えることも可能である。第3の成分として使用可能な高分子材料としては、プロトンの伝導性をできるだけ阻害せず、成膜性を有するものなら、特に限定はない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられる。具体例としては、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどを挙げることができる。

【0032】上記本発明のプロトン伝導体は、各種の電気化学デバイスに使用することができる。すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる基本的構造体において、そのプロトン伝導体として上記プロトン伝導体を用いることができる。具体的には、第1極や第2極がガス電極である電気化学デバイス、第1極や第2極に活物質性電極を用いた電気化学デバイスなどである。

【0033】以下、上記プロトン伝導体を燃料電池に適用した例について説明する。燃料電池のプロトン伝導の

メカニズムは図6の模式図に示すようになり、プロトン伝導部1は第1極（たとえば水素極）2と第2極（たとえば酸素極）3との間に挟持され、解離したプロトン（ H^+ ）は図面矢印方向に沿って第1極2側から第2極3側へと移動する。

【0034】図7には、本発明のプロトン伝導体を用いた燃料電池の一例を示す。この燃料電池は、触媒2a及び3aをそれぞれ密着又は分散させた互に対向する負極（燃料極又は水素極）2及び正極（酸素極）3を有し、これらの両極間にプロトン伝導部1が挟持されている。上記負極2は端子8を、正極3は端子9を有しており、これら端子8、9から起電力が取り出される。使用時には、負極2側では導入口12から水素が供給され、排出口13（これは設けなくてもある。）から排出される。燃料（ H_2 ）14が流路15を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンはプロトン伝導部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、そこで導入口16から流路17に供給されて排気口18へ向かう酸素（空気）19と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

【0035】かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部1でプロトンが解離しつつ、負極2側から供給されるプロトンが正極3側へ移動するので、プロトンの伝導率が高い特徴がある。従って、水を供給する加湿装置等は不必要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができる。

【0036】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

【0037】実施例1

C60フラーレンの粉末2gを発煙硫酸30ml中に投じ、窒素の雰囲気中にて、60℃に保ちながら3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やしたジエチルエーテル中に少しずつ投下した。ただし、この場合のジエチルエーテルは脱水処理を行っていないものを用いた。得られた沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2：1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、文献（Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960）に示されている、部分的に水酸基と OSO_3H 基を含むフラーレン誘導体のIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であると確認できた。合成されたフラーレン誘導体は、 $C_{60}(OSO_3H)_6(OH)_6$ である。

【0038】上記の粉末を乾燥させた後、所定量の水を第2の成分として混入し、乳鉢でよく混合した。この水を加えた粉末80mgを秤取し、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。こ

の時のプレス圧は約5トン/cm²であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにもかかわらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。

【0039】成形したペレットを用い、交流インピーダンス法によって伝導率を測定した。測定に際しては、先ず、ペレットと等しい直径15mmのアルミニウム板でそれぞれのペレットの両側を挟み、これに7MHzから0.01Hzまでの交流電圧（振幅0.1V）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。測定は、乾燥雰囲気下、室温で行った。

【0040】成形したペレットのインピーダンスを測定すると、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな単一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部においてなんらかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれて金電極との間で荷電粒子のプロッキングが生じていることを示しており、当然、金電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフラーレンの構成から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。

【0041】上記高周波数側に見られる円弧のX軸切片から、この荷電粒子（プロトン）の伝導率を求めることができる。図8は、第2の成分である水の添加量と伝導率の関係を示すものである。この図8から明らかなように、水の添加量が15重量%の時に伝導率はほぼ最大値に達し、その後はあまり変化していない。一方、20重量%よりも多い添加量では、材料が軟化し良好なペレットの形成が難しくなった。このことは、膜を作製する際にも問題になり、ガスの遮断性にも問題が起こるものと考えられる。したがって、水の添加量は、20重量%以下〔すなわち、官能基の数 N_1 に対するプロトン受容部となり得る部位の数 N_2 の比率（ N_2/N_1 ）が3以下〕に設定することが好ましいと言える。

【0042】実施例2

分子量約600の低分子量ポリエチレンオキシド（PEO）は、粘性の高い液体であり、これと、プロトン供給源となる $C_{60}((CH_2)_4SO_3H)_6$ を、PEOに含まれるエーテル結合（ $-O-$ ）の数と、 $C_{60}((CH_2)_4SO_3H)_6$ 中の SO_3H の数の比が1：1になるように混合した。混合物は泥状の形態を有しており、これをシート状に成型し、その伝導率を測定した。

【0043】この際、元々含まれる微量な水分を放出させるために100℃に保持し、その温度での伝導率を測定したところ、 $1.2 \times 10^{-3} S/cm$ の伝導率となった。これは、水ではなく、PEOの $-O-$ サイトがプロトンの電離ホストとなり、それらをホッピングサイト

としてプロトンが伝導したものと考えられる。また、水を用いない系としては非常に高い伝導率であり、これは、PEOの含有率が上記の比で1:1と非常に低く、プロトン発生源である材料の含有率が多いことにも由来していると思われる。したがって、第2の成分であるPEOが非常に低い含有率でも有効に働き、高いプロトン伝導性をもたらしているものと考えられる。

【0044】実施例3

分子量約10000のPVAの水溶液と、プロトン供給源となる $C_{60}((CH_2)_4SO_3H)_6$ の水溶液を、PVAに含まれる-OHの数と、 $C_{60}((CH_2)_4SO_3H)_6$ 中の SO_3H の数の比が1:1になるように混ぜ、それをキャスト法により製膜した。これを100℃に保持して、その温度での伝導率を測定したところ、 $4.3 \times 10^{-3} S/cm$ の伝導率となった。これは、水ではなく、PVAの-OHサイトがプロトンの電離ホストとなり、それらをホッピングサイトとしてプロトンが伝導したものと考えられる。また、水を用いない系としては非常に高い伝導率であり、これは、PVAの含有率が上記の比で1:1と非常に低く、プロトン発生源である材料の含有率が多いことにも由来していると思われる。したがって、第2の成分であるPVAが非常に低い含有率でも有効に働き、高いプロトン伝導性をもたらしているものと考えられる。

【0045】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、水分量の補給が不要で、乾燥雰囲気中や高

い温度領域でも使用することができ、しかもプロトン伝導率に優れたプロトン伝導体を提供することが可能である。また、本発明によれば、緻密でガス遮断性にも優れたプロトン伝導体を提供することが可能である。さらに、本発明によれば、雰囲気に影響されることなく優れた性能を発揮する電気化学デバイス、例えば燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】母体となるカーボンクラスタの種々の例を示す模式図である。

【図2】カーボンクラスタの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

【図3】カーボンクラスタのさらに他の例（チューブ状炭素質）を示す模式図である。

【図4】カーボンクラスタのさらに他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

【図5】カーボンクラスタのさらに他の例（クラスター同士が結合しているもの）を示す模式図である。

【図6】プロトン伝導体におけるプロトン伝導の様子を示す模式図である。

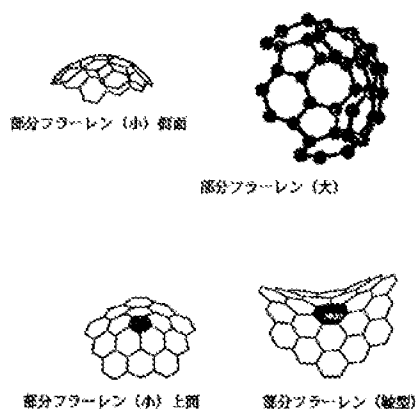
【図7】燃料電池の概略構成図である。

【図8】水分添加量と伝導率の関係を示す特性図である。

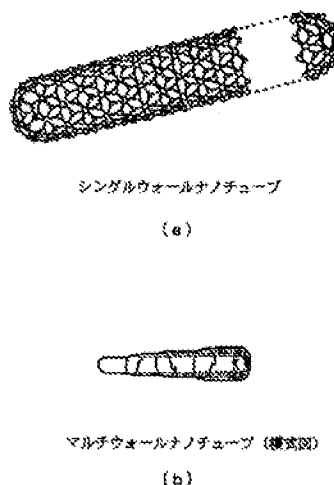
【符号の説明】

1 プロトン伝導部、2 第1極（負極）、3 第2極（正極）、2a、3a触媒、

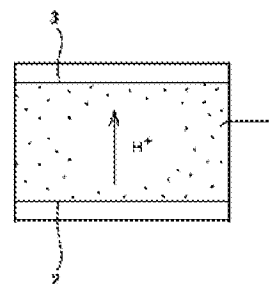
【図2】



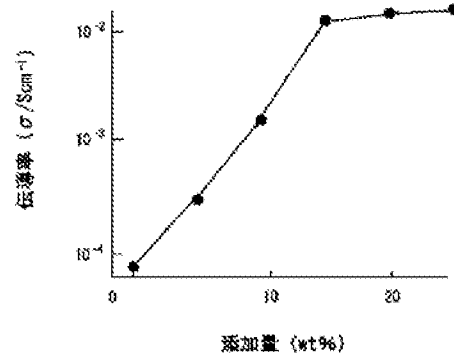
【図3】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA08 AA15 AA29 AC19 AD24
 BA04 CB32 CB36 CB37
 5G301 CA30 CD01
 5H026 AA06 EE05 EE17 EE18 HH00
 HH05